

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 C11119TA	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02056 /	国際出願日 (日.月.年) 30.03.00	優先日 (日.月.年) 17.12.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社 東北テクノアーチ		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明の合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti(100-a-0.4b)Cr(a-0.6b)Mb$ の組成式で表され、 $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、 M が V 元素である場合は、 $0 \leq b(at\%) \leq 10$ 、 M が Mo 元素または W 元素の少なくとも一方である場合は、 $0 \leq b(at\%) < 5$ 、であることを特徴とする水素吸蔵合金である。

本発明の合金の製造方法は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法、である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, JOIS (JICSTファイル),

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	粉体粉末冶金協会講演概要集 VOL. 1999 春季 (03.06.9	1-2, 5, 9-12
Y	9) 富永ら” 熱処理による Ti-V-Cr 系合金の組織変化とプロ チウム吸蔵特性” p. 51	6-8
X	JP10-121180, A (トヨタ自動車株式会社), 12.5月. 1998 (12.05.9	3-5, 9-12
X	8)、特許請求の範囲, 第6欄第6行(ファミリーなし)	
X	JP11-80865, A (住友金属工業株式会社), 26.3月. 1999 (26.03.9	5
	9)、特許請求の範囲, 表1-2 (ファミリーなし)	
Y	JP11-106859, A (トヨタ自動車株式会社), 20.4月. 1999 (20.04.9	6-8
	9)、特許請求の範囲, (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川武



4K 9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/44525 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 1/00,
14/00, 27/06, 30/00, C22F 1/11, 1/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/02056

(22) 国際出願日: 2000 年 3 月 30 日 (30.03.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/35989
1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
東北テクノアーチ (TOHOKU TECHNO ARCH CO.,

LTD.) [JP/JP]; 〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字
青葉 468 番地 Miyagi (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 岡田 益男 (OKADA, Masuo) [JP/JP]; 〒982-
0807 宮城県仙台市太白区八木山南 3 丁目 9 の 6 Miyagi
(JP).

(72) 発明者; および

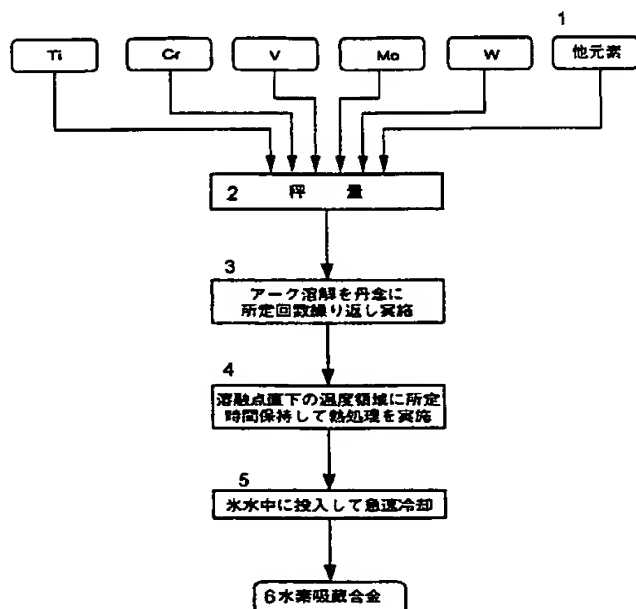
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栗岩 貴寛 (KURI-
IWA, Takahiro) [J]; 〒321-0942 栃木県宇都宮市峰二
丁目 21 の 8 セジュール峰 205 号 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 重信和男, 外 (SHIGENOBU, Kazuo
et al.); 〒102-0083 東京都千代田区麹町 4 丁目 6 番 8 号
ダイニチ麹町ビル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN STORAGE ALLOY AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 水素吸蔵合金及びその製造方法



(57) Abstract: A hydrogen storage alloy comprising, as a main phase, a body-centered lattice structure being capable of storing and releasing hydrogen, characterized as having a composition represented by the general empirical formula: $Ti(100-a-0.4b)Cr(a-0.6b)Mb$ wherein a satisfies $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$; b satisfies $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ when M is V element, and satisfies $0 \leq b(\text{at}\%) < 5$ when M is at least one element selected from Mo and W elements. A method for preparing a hydrogen storage alloy comprising, as a main phase, a body-centered lattice structure being capable of storing and releasing hydrogen, characterized as comprising a melting step which melts and homogenizes an alloy of a predetermined atomic ratio, a heat treatment step which holds the resultant homogeneous alloy at a temperature of a region just below the melting point of the alloy for a predetermined time, and a quenching step which cools rapidly the alloy which has experienced the above heat treatment.

- 1...ANOTHER ELEMENT
- 2...WEIGHING
- 3...REPEATING ARC MELTING CONSCIENTIOUSLY IN THE GIVEN NUMBER OF TIMES
- 4...HOLDING ALLOY AT TEMPERATURE OF REGION JUST BELOW ITS MELTING POINT FOR GIVEN TIME TO PERFORM HEAT TREATMENT
- 5...QUENCHING ALLOY BY PLACING IN ICE WATER
- 6...HYDROGEN STORAGE ALLOY

[続葉有]

WO 01/44525 A1



(81) 指定国 (国内): CA, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明の合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $T_i(100-a-0.4b)Cr(a-0.6b)Mb$ の組成式で表され、 $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 M が V 元素である場合は、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ 、 M が Mo 元素または W 元素の少なくとも一方である場合は、 $0 \leq b(\text{at}\%) < 5$ 、であることを特徴とする水素吸蔵合金である。

本発明の合金の製造方法は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法、である。

明細書

水素吸蔵合金及びその製造方法

技術分野

本発明は、水素の吸蔵と放出とを実施可能な水素吸蔵合金、特に、理論的に高容量であるＢＣＣ系水素吸蔵合金に関し、特に実用的な圧力域と温度範囲において優れた水素吸放出量を示すとともに、単位重量当りにおける高水素吸蔵量並びに比較的安価に製造できる等の高い実用性を有する水素吸蔵合金並びにその製造方法に関する。

背景技術

現在、石油等の化石燃料の使用量が増加することに伴い増大する NO_x （窒素酸化物）による酸性雨や、また同様に増大する CO_2 による地球温暖化が懸念されており、これらの環境破壊が深刻な問題となってきたことから、地球に優しい各種クリーンエネルギーの開発・実用化が大きな関心を集めている。この新エネルギー開発の一環として水素エネルギーの実用化が挙げられる。水素は地球上に無尽蔵に存在する水の構成元素であって、さまざまな一次エネルギーを用いて作り出すことが可能であるばかりか、燃焼生成物が水だけであるために環境破壊の心配がなく、従来の石油に変わる流体エネルギーとして使用が可能である。また電力と異なり貯蔵が比較的容易であるなど優れた特性を有している。

このため近年においては、これら水素の貯蔵および輸送媒体として水素吸蔵合金の検討が活発に実施され、その実用化が期待されている。これら水素吸蔵合金とは、適当な条件で水素を吸収、放出できる金属・合金のことであり、この合金を用いる事により、従来の水素ボンベと比較して低い圧力でしかも高密度に水素を貯蔵することが可能であり、その体積密度は液体水素あるいは固体水素とほぼ同等かそれ以上である。

これら水素吸蔵合金としては、 LaNi_5 などの AB_5 型合金あるいは TiMn_2 などの AB_2 型合金が実用化されているが、その水素吸蔵量は充分なものではなく、近年においては例えば特開平10-110225号公報にて提案されているように、水素吸蔵サイト数が多く、合金の単位重量当りにおいて吸蔵できる水素量が $H/M=2$ 程度(H :吸蔵水素原子、 M :合金構成元素、原子量50程度 V などの場合約4.0wt%)と極めて大きいことから体心立方構造(以後「 BCC 型」と呼称する)を有する金属、例えば V , Nb , Ta や、これら BCC 型を有する合金、例えば TiCrV 系等が多く検討されてきている。

この Ti と Cr とを用いた合金においては、特開平10-110225号公報において示唆されているように、 Ti と Cr だけの合金では、水素の吸蔵並びに放出を実用的な温度および圧力にて実施可能となる混合比率(Ti の原子比率が $5 < \text{Ti}(\text{at}\%) < 60$)とすると、図2の $\text{Ti}-\text{Cr}$ 2元系状態図からも解るように、合金の融点と C14 型結晶構造が生成する温度との間にある BCC 型が生成する温度領域の幅が、ごく小さなものとなることから、合金中に BCC 型とは異なる別の C14 型結晶構造の相が重量分率で90%以上形成され、これら BCC 型を得ることが非常に困難であるため、これら Ti と Cr との双方に対して高い BCC 型の形成能を有する元素として V を加え、より安定的かつ低温にて BCC 型の構造を得られるようにしたものが前記 TiCrV 系合金であり、これら V の量としては、少なくとも10%以上でなければ、熱処理をしても BCC 型が主相になるのが難しく、良好な水素吸蔵特性が得られないと報告されている。

また、特開平7-252560号公報においては、 $\text{Ti}-\text{Cr}$ 系を基本に $\text{Ti}_{(100-x-y-z)}\text{Cr}_x\text{A}_y\text{B}_z$ 、 A が V , Nb , Mo , Ta , W の1種と B は Zr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu の2種以上からなる五元素以上の組成から構成される結晶構造が BCC 型の合金が開示されており、該公報においては前記 BCC 型を得るには、前記五元素以上の組み合わせが

必要とされている。

しかしながら、前記合金に加えられるVは、Ti並びにCrとほぼ同様の分子量を有することから、その添加量を多くしても得られる合金の単位重量当りの水素吸蔵量は大きく低下しないものの、非常に高価、特にこれら合金に使用する高純度（99.99%）のものは著しく高価となってしまう、得られる合金の価格も、非常に高価となってしまうと同一量の水素を吸蔵するための合金コストが上昇してしまうという問題があった。

このため、高価なVを使用しない安価な合金として、このVと同様にTiとCrとの双方に対して高いBCC型の形成能を有する元素としてMo元素やW元素を使用したMo-Ti-Cr、W-Ti-Cr系合金が提案されている。しかし、これらMo元素やW元素においても、特開平10-121180号公報にて示唆されているように、Mo元素および/またはW元素が0at%では熱処理を施しても合金がBCC型化されないとともに、その添加量が少ないと前記Vと同様にBCC型が主相として得られず、良好な水素吸放出特性が発現しないと報告されており、該Mo元素やW元素の添加量を増大させると、その原子量が大きいために、合金の単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を招いてしまい、これら水素貯蔵合金を燃料電池などの水素ガス貯蔵タンクやニッケル水素電池として自動車や自転車等のエネルギー減として使用した場合に、必要とされる電力や水素供給能力を得ようとする、その重量が増大してしまうという問題があった。

よって、本発明は上記した問題点に着目してなされたもので、高価なVや、単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を招くMo元素やW元素の含有量を皆無または極力少なくしても前記BCC型を主相とする合金を得ることができ、コストと単位重量当たりの水素吸蔵量に優れた高い実用性を有する水素吸蔵合金並びにその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

前記した問題を解決するために、本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがV元素であり、且つ $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ であることを特徴としている。

この特徴によれば、Vの含有量を10at%以下または0とすることで、必要とされる高価なVの量を低減または皆無とすることができ、得られる水素吸蔵合金を安価なものとすることができる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中に含まれるのV元素の原子% (at%) が、 $6 \pm 2 \text{ at}\%$ の範囲であることが好ましい。

このようにすれば、前記10at%以下のVの含有領域において、単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができる。

本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素であり、且つ $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) < 5$ であることを特徴としている。

この特徴によれば、Mo元素またはW元素の含有量を5at%未満または0とすることで、得られる合金の重量増加に伴う単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を最小限に抑えるかまたはこれら低下を皆無とすることができ、かつ、これら合金中に高価なVを含まないことから、安価にて水素吸蔵合金を得ることもできる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中のMo元素および／またはW元

素の原子%が、 $3 \pm 1.5 \text{ at\%}$ の範囲であることが好ましい。

このようにすれば、前記 5 at\% 未満のM o 元素および／またはW 元素の含有領域において、単位重量当りのより高い水素吸蔵量を得ることができる。

本発明の水素吸蔵合金は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $\text{Ti}_{(100-a-0.4b)}\text{Cr}_{(a-0.6b)}\text{V}_{(b-c)}\text{M}_c$ 、但し $20 \leq a(\text{at\%}) \leq 80$ 、 $0 < b(\text{at\%}) < 10$ 、 $0 < c(\text{at\%}) < 5$ の組成式で表され、前記M がM o 元素またはW 元素の少なくとも一方の元素であることを特徴としている。

この特徴によれば、高価なV の含有量の一部を、V と同様にTi 並びにCr と高いBCC型形成能を有するM o 元素またはW 元素の少なくとも一方の元素にて置換することで、比較的安価で、且つM o 元素またはW 元素を含有することに伴う単位重量当たりの水素吸蔵量の低下を、比較的軽微なものに留めることができることから、これらコストと単位重量当りの水素吸蔵量においてバランスのとれた高い実用性を有する水素吸蔵合金を得ることができる。但し、前記水素吸蔵合金の特性に大きな影響を与えない範囲での他元素の添加は任意とされる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中にCr 原子半径より大きく、Ti の原子半径よりも小さい元素X を、その原子%濃度 $d(\text{at\%})$ が $0 \leq d(\text{at\%}) \leq 20$ の範囲にて含有することが好ましい。

このようにすれば、前記Cr 原子半径より大きくTi の原子半径よりも小さい元素X を混入することで、C14（ラーベス）構造相の形成が阻害され、前記C14（ラーベス）構造相に代えてBCC型構造相の形成温度領域が拡大するようになることから、Ti およびCr 双方と高いBCC型形成能を有するV やM o 元素やW 元素の含有量が少なくても、安定的にBCC型構造相を有する水素吸蔵合金を得ることができる。

本発明の水素吸蔵合金は、前記元素X が、Al, Ge, Ga, Si, Au 及びPt から選ばれた少なくとも1種類以上の元素であることが好ま

しい。

このようにすれば、TiおよびCrとの合金形成能にも優れることから、前記元素Xとして好適である。

本発明の水素吸蔵合金は、前記合金中に、Nb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln（各種ランタノイド系金属）、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素Tを、その原子%濃度 $e(\text{at}\%)$ が $0 \leq e(\text{at}\%) \leq 10$ の範囲にて含有することが好ましい。

このようにすれば、これら元素Tを用いることにより、得られる水素吸蔵合金の水素の吸蔵や放出がなされるプラト一圧を適宜に調整することが可能となる。

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を溶融して均一化する溶融工程と、該均一化された合金をその合金の溶融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴としている。

この特徴によれば、従来においては困難とされていたTiおよびCrの2元系合金や、VやMo元素やW元素の含有量が少ない組成を有する合金においても、BCC型相を主相とする水素吸蔵合金を得ることが可能となる。

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記溶融工程において、溶融と凝固とを所定回数繰り返し実施することが好ましい。

このようにすれば、溶融と凝固とを繰り返し実施することで、合金の均一性が向上し、より高い割合にてBCC型構造相を得ることができるばかりか、スピノーダル分解組成の発現を極力抑えることもできる。

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記熱処理工程の所定時間が、1分～100時間の範囲とされていることが好ましい。

このようにすれば、熱処理工程の時間が1分以下だと十分なBCC型構造相の形成が得られず、100時間以上とすると長時間の加熱に伴い処理コストが上昇してしまうことから、処理コストの上昇を適宜に抑えつつ、良好なBCC型構造相の形成を得ることができる。

本発明の水素吸蔵合金の製造方法は、前記得られる水素吸蔵合金の元素比率が、前記請求項1～8のいずれかに記載されたものであることが好ましい。

このようにすれば、前記請求項1～8に記載された実用性の高い組成を有する各合金を、安定的にBCC型構造を主相とした合金とすることができる。

次いで、本発明の水素吸蔵合金における組成の限定理由を説明する。図2に本発明に関連するTi-Cr二元系状態図を示す。図から判るとおり1643K(1370℃)以上ではTiとCrは全組成範囲でBCC型相が存在する。Tiの原子半径(0.147nm)はCrの原子半径(0.130nm)より大きいので、合金中のTi含有量を増し、Cr含有量を減じればBCC型相の格子定数が大きくなり、プラトー圧が低下する。水素吸蔵合金のプラトー圧は合金作動温度により変化するがTiとCrの比を変化させることにより目的とする作動温度に適切なTi/Cr比を選択すれば良く、後述する実施例では出発組成を40℃(313K)において適当なプラトー圧を有するようにTi₄₀Cr₆₀程度としたが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら水素吸蔵合金のプラトー圧は合金作動温度により変化するとともに、Ti-Cr系あるいはTi-Cr-Vを初めとするTi-Cr-M系水素吸蔵合金の場合においては、TiとCrの比を変化させることにより合金のプラトー圧の制御は可能であり、Cr含有量aが80at%を超えるとプラトー圧が著しく上昇し、逆に20at%未満ではプラトー圧は著しく低くなり実用性に乏しくなることから、 $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ の範囲で目的とする作動温度に適切なTi/Cr比を選択すれば良い。

また、これらTi-Cr二元系合金へのV添加は前述のように、BCC

型の形成を容易とすることから有効であるものの、Vの過度の添加は図5に示すように水素吸蔵特性の低下を招いてしまい、Vの含有量が約10at%より高いと、これら高価なVを添加する意味がなくなってしまうことから、基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_b$ 、bの範囲が $0 \leq b(at\%) \leq 10$ と導かれる。更に、これら基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_b$ の組成を有する合金に、プラトー圧を調整するための置換元素Tを添加する事が有効であり、これらTとしてはNb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素であり、置換量は $0 \leq c(at\%) \leq 10$ である。

また、Mo元素またはW元素も前述のようにTi-Cr二元系合金に対して強いBCC型形成能を有し、Ti-Cr二元系合金へのMo元素あるいはW元素の添加はBCC型形成を容易とすることから有効であるものの、これらMo元素またはW元素は比較的原子量が大きな重い元素であるため、これらMo元素および／またはW元素の過度の添加は、得られる水吸蔵合金の比重が大きくなってしまい、図9および図10に示すように、その含有量が約5at%を超えると、最大に達した吸蔵特性が著しい低下を招いてしまう。そこで基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ 、aの範囲が $20 \leq a(at\%) \leq 80$ 、bの範囲が $0 \leq b(at\%) < 5$ と導かれ、MはMo元素、W元素から選ばれた少なくとも一方の元素を意味する。尚、これら得られる合金に、前述と同様にプラトー圧を調整する目的で置換元素Tを用いる事が有効であり、これらTとしてはNb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素であり、置換量は $0 \leq c(at\%) \leq 10$ である。

また、V元素は前述のようにTiやCrとほぼ同等の原子量を有し、高価ではあるもののその置換量を多くしても、合金の分子量の増加は少なく、その為に単位重量当りの水素吸蔵量はあまり低下しない利点があ

る。一方、M o 元素あるいはW 元素はT i -C r 二元系合金に対して強いB C C 型形成能を有する事から、T i -C r 二元系合金へのM o 元素および／またはW 元素の添加は、得られる合金におけるB C C 型形成を容易とすることから有効であるものの、その原子量が大きく重い元素のため、M o 元素やW 元素の過度の添加は吸蔵特性の低下を招いてしまう。そこで両者の利点を生かし、高価であるV 元素の一部をM o 元素および／またはW 元素に置換した組成である、基本式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_{(b-c)}$ M_c、但し $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ 、 $0 \leq c(\text{at}\%) < 5$ 、M はM o 元素またはW 元素の少なくとも一方の元素である組成が考えられ、この組成はコスト並びに水素吸蔵量とB C C 型形成能において高い実用性を有する。また、この組成にも前述のようにプラトー圧を調整する目的で置換元素T ; Nb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSi から選ばれた少なくとも1種類以上の元素を用いる事が有効である。

また、これらV 元素やM o 元素あるいはW 元素の含有量が少ない組成の合金は、従来において指摘されているようにB C C 型構造を得にくく、その理由としては、T i -C r 二元系合金の状態図(図2)に示すように、水素吸蔵合金の動作する温度並びに圧力が実用的な範囲となるT i -C r の混合比率、つまりC r の含有量が20～80 at%において、B C C 型構造が得られる温度領域が狭いことに起因している。しかしながら、前記状態図(図2)に見られるように、例えばC r 量を60 at%から徐々に低減すれば(T i 量を40 at%から徐々に増大と同義)、B C C 型構造が得られる温度領域が広がるようになる。このことは、ラーベス相はA B₂型の組成で表され、これらの組成において理想的な幾何学的構造をとるためには、A、B 両原子の原子半径比($r_A : r_B$)は約1.225 : 1である必要があるのに対し、本発明に使用されているT i の原子半径 : C r の原子半径は1.13 : 1であって、前記の理想値から離れており、理想的なラーベス相構造を形成するのには不向きであるため、T i の量が増大する

ことにより、Bサイトに見かけ上Tiがより多く侵入したことになり、その結果AサイトとBサイトの原子半径比が縮まった形となって、ラーベス相の形成が阻害されることに起因しているものと考えられる。

そこで、この概念を更に発展させればAサイトよりも原子半径が小さく、Bサイトより原子半径の大きな元素を添加して置換を行った場合、Aサイトに置換元素が進入してもラーベス相形成を阻害し、Bサイトを置換しても同様にラーベス相形成を阻害する。即ち、前記のV元素やMo元素あるいはW元素と同様に得られる合金中におけるBCC型形成を容易とすることが可能となることが考えられ、これらAサイト(Ti)よりも原子半径が小さく、Bサイト(Cr)より原子半径の大きな元素Xを合金に添加することで、BCC型が得られる温度領域が拡大して、より安定してBCC型構造を有する水素吸蔵合金を得ることができるようになる。

これらこれらAサイト(Ti)よりも原子半径が小さく、Bサイト(Cr)より原子半径の大きな元素Xとしては、Tiの原子半径が0.147nm、Crの原子半径が0.130nmであることから、例えばAl(0.143nm)、Si(0.132nm)、Ga(0.141nm)、Ge(0.137nm)、Au(0.146nm)あるいはPt(0.139nm)から選ばれた少なくとも1種類以上の元素を用いることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の水素吸蔵合金の製造方法を示すフロー図である。

第2図は、Ti-Cr系二元系の状態図である。

第3図は、 $V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 熱処理合金(1400℃ 1時間)のX線回折図である。

第4図は、 $V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ の熱処理合金(1400℃ 1時間)の水素吸蔵特性(40℃)を示すグラフである。

第5図は、Ti-Cr-V合金におけるV添加量と水素吸蔵特性との関係

を示すグラフである。

第6図は、 $Ti_{40}Cr_{57.5}M_{2.5}$ ($M=Mo, W$) 熱処理合金 (1400℃ 1時間) の X 線回折図である。

第7図は、 $Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1時間) の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

第8図は、 $Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1時間) の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

第9図は、 $Ti-Cr-Mo$ 合金における Mo 添加量と水素吸蔵特性との関係を示すグラフである。

第10図は、 $Ti-Cr-W$ 合金における W 添加量と水素吸蔵特性との関係を示すグラフである。

第11図は、 $Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ 及び $Ti_{37.5}Cr_{60}Mo_{1.25}V_{1.25}$ の熱処理合金 (1400℃ 1時間) の X 線回折図である。

第12図は、 $Ti_{40}Cr_{60}$ 溶製合金及び熱処理合金の X 線回折図である。

第13図は、 $Ti_{42.5}Cr_{57.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1時間) 及び $Ti_{40}Cr_{60}$ 熱処理合金 (1400℃ 2時間) の X 線回折図である。

第14図は、 $Ti_{42.5}Cr_{57.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性 (40℃) を示すグラフである。

第15図は、 $Ti_{40}Cr_{57.5}Al_{2.5}$ 熱処理合金 (1400℃ 1時間) の X 線回折図である。

第16図は、 $V_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 合金に温度差法適用時の水素吸蔵特性 (放出曲線) (40℃) (第5サイクル) を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明者らによる実験に基づき、本発明の水素吸蔵合金並びにその製造方法を具体的に説明する。

まず、図1は、本発明の水素吸蔵合金の製造方法の好適な実施形態を示すフロー図であり、以下に示す本発明者らによる実験に使用された水

素吸蔵合金の製造において使用されている。

この水素吸蔵合金の製造方法は、まず得たい水素吸蔵合金を構成する各金属、例えば $Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ を製造したい場合には、 Ti と Cr と V とを組成比率に該当する量を、得られるインゴットの重量が $12.5g$ となるように秤量する。

これら秤量された各金属はアーク溶解装置（図示せず）に投入され、約 $40kPa$ のアルゴン雰囲気中で熔融・攪拌 \leftrightarrow 凝固を所定回数（実験においては構成元素の数によってもことなるが、およそ $4\sim5$ 回）を繰り返し丹念に実施して均質性を高め、これら均質化されたインゴットをその熔融点直下の温度領域に所定時間保持して熱処理を実施した。

これら熱処理の処理温度としては、前記図 2 の状態図に示すように、得ようとする組成の合金が有する熔融温度の直下領域に BCC 型となる温度領域が存在することから、これら BCC 型となる熔融温度直下の温度領域において処理すれば良く、例えば前記の Cr 元素を約 $60at\%$ 含む組成の場合には、 $1400^{\circ}C$ 程度の温度に保持して熱処理を実施すれば良いが、これら熱処理の温度は得ようとする合金の組成に基づき、該合金が BCC 型となる熔融温度直下の温度領域の中から適宜に選択すれば良い。但し、これら BCC 型となる熔融温度直下の温度領域の中でも、その温度が低い（約 $1000^{\circ}C$ 以下）と熱処理時間が長くなってしまい、温度が高くと熱処理時間は短くて済むが加熱コストが増大することから、これら観点を考慮して熱処理温度を選択すれば良い。

また、これら熱処理を実施する時間としては、これら短すぎると十分な BCC 型構造相の形成が得られず、これが長すぎると長時間の加熱に伴い処理コストが上昇してしまうことから、熱処理の温度に基づき適宜に選択すれば良いが、好ましくは 1 分 ~ 100 時間の範囲、より好ましくは 10 分 ~ 24 時間の範囲とすれば良く、本例では $1\sim2$ 時間としている。

尚、本例では、合金を成形することなくインゴットを熔融した後にそ

のまま前記熱処理を実施しており、このようにすることは、冷却された合金を再度加熱する必要がなく、効率良くB C C型構造相を有する合金を得ることが可能となることから好ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば熔融した合金をストリップキャスティング法、片ロール法、アトマイズ法などの方法により板状やリボン状または粉状に一度成形した後、これら一度冷却されてB C C型相+ラーベス相またはラーベス相のみの合金を前記した熱処理を実施してB C C型構造相が主相となるようにしても良い。

これら合金中においてB C C型構造相が主相となるように熱処理された合金（インゴット）は、氷水中に投入されることで急冷されて、前記B C C型構造相を保持したままの合金とされる。

尚、本例では、前記の急冷を氷水中への投入にて実施しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これら冷却の方法は任意とされるが、これら冷却速度により合金中のB C C型構造相の体積比が変化し、該冷却速度が遅いとB C C型構造相の体積比が低下することから、好ましくは100K/sec以上の冷却速度にて急冷することが望ましい。

尚、本発明の合金はスピノーダル分解が起こり易い組成であるが、スピノーダル分解組織は水素吸蔵特性を劣化させる原因となるので、不可避免的に形成される限度で許容されるものとした。

以下、これら前記した製造方法により、B C C型構造相が主相として得られているかを各組成において検証するとともに、前記した組成の限定理由の論拠となる実験結果を示す。

図3に $V_{x}Ti_{37.5}Cr_{62.5-x}$ 合金を1400℃で1時間熱処理した場合のX線回折図を示す。図3より、前述のように従来において困難とされていたVが2.5at%においても、B C C型が主相であり、Vが5at%と7.5at%とした合金においてはB C C型の単相となっていることが解る。

これら図3に示した各合金がB C C型構造を有することは、図4に示す水素吸蔵特性にも反映されている。つまり、B C C型の単相であるV

元素量が 5 at%、7.5 at% 含有した合金は、従来の V 元素量が 10 at% 以上の合金とほぼ同等またはそれ以上の約 2.8 wt% の水素を吸蔵・放出することが判り、更には、V 元素量が 2.5 at% の合金であっても、従来の V 元素量が 10 at% 以上の合金とほぼ同等の 2.6 wt% 程度の水素を吸蔵・放出することが解る。

これは Ti-Cr 二元系合金に V を添加することにより、BCC 型相の体積比が増大し、Ti-Cr 二元系合金よりさらに水素吸蔵量が増加している。すなわち、V 元素は BCC 型を形成する傾向の強い元素であり、Ti-Cr 二元系合金において BCC 型相が有する優れた水素吸蔵特性を引き出すには、有効な元素であることが判り、これら Ti-Cr-V 合金における V 元素の添加量が及ぼす水素吸蔵特性への影響を検討した結果を図 5 に示す。

図 5 に示す結果は、意外なものであり、従来において好ましいとされていた V 元素の添加量を 10 at% 以上とすると、確かに添加する V 元素の量が増加することにより得ようとする合金の BCC 型相の形成能が向上し、安定して BCC 型相を有する合金が得られるものの、単位重量当りの水素吸蔵量は、V 元素を加えない Ti-Cr 二元系合金単体のものと同等またはそれ以下となってしまう結果であって、これら単位重量当りの水素吸蔵量としては、従来の認識とは逆に V 元素の添加量が 10 at% 以下、特に 6 ± 2 at% において最大に達することが解る。よって、V 元素の添加量をこの領域とすることにより、不必要に高価な V 元素を添加して得られる合金の価格が上昇してしまうことを抑えることができるばかりか、その単位重量当りの水素吸蔵量も増大させることが可能であることが解る。

次いで、Ti-Cr 合金に対して強い BCC 型形成能を有するが、その原子量が大きく重い元素のため、Mo 元素や W 元素の添加量が大いとい十分な特性を発現しない等の前述した課題がある Ti-Cr-Mo (W) 系水素吸蔵合金に対しても、前記した製造方法より、Mo 元素および W 元

素の含有量の検討を実施した結果を以下に示す。

図6に $Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 及び $Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理後のX線回折図を示す。この図6に示したX線回折図より、Mo元素においては、その添加量が2.5at%と少ないにもかかわらず、ほぼBCC型単相であることが判る。また、W元素においてもラーベス相が若干存在するものの、主相としてBCC型相が得られている。

また、図7に $Ti_{40}Cr_{57.5}Mo_{2.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性を示すが、その吸蔵量は約2.9wt%程度と本来Ti-Cr二元系BCC型相が有すると考えられる限界性能である3wt%に近い値を引き出した。

これら結果より、Mo元素の方がVよりも少量の添加でもほぼBCC型単相が得られることが判り、即ち先のTi-Cr-V合金に比較し添加成分量を減じることが可能であったため良特性が得られたと考えられる。

また、図8に $Ti_{40}Cr_{57.5}W_{2.5}$ 熱処理合金の水素吸蔵特性を示す。前記Mo元素と同様にW元素置換合金もほぼBCC型単相となり、水素吸蔵量も約2.7wt%以上に達する。W元素は原子量が大い為水素吸蔵量はMo元素やVに比較し、同じ添加量であれば、わずかながら最大水素吸蔵量は減少する。

これらTi-Cr-MoおよびTi-Cr-W熱処理合金におけるMo元素またはW元素添加量の水素吸蔵特性に及ぼす影響を図9および図10に示す。添加元素がMoである場合には、少量のMo元素添加で水素吸蔵量は増加し、 3 ± 1.5 at%程度で最大となり、従来において好適とされている5at%以上の領域では、逆に水素吸蔵量は漸減し、10at%以上の添加を行うとMo元素を添加しないTi-Crの熱処理合金よりも水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。また、添加元素がW元素である場合でも、前記Mo元素と同様の傾向が見られ、少量のW元素添加で水素吸蔵量は増加し、 3 ± 1.5 at%程度で最大となり、従来において好適とされている5at%以上の領域では、逆に水素吸蔵量は漸減し、6at%以上の添加を行うとW元素を添加しないTi-Crの熱処理合金よりも

水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。

すなわち、これらM o 元素やW 元素を微量添加することはT i -C r 2 元系合金に出現するB C C 型相の体積比を増加させる効果を求めたものである。M o 元素およびW 元素はT i -C r 合金へのB C C 型形成傾向の強さを比較するとV よりも少量の添加でもB C C 型相の体積比を増大化できる傾向にあることが解り、その添加量が多すぎると逆に単位重量当りの水素吸蔵量が低下してしまうことが解る。尚、前記にては添加の効果を明確化するために、M o 元素およびW 元素とを単独で添加しているが、本発明はこれに限定されるものではなく、これらM o 元素およびW 元素とを併用して添加するようにしても良く、この場合の添加量としても、M o 元素およびW 元素の総添加量が5 at% 未満となるようにすれば良い。

以上のように、V 元素はT i やC r とほぼ同等の原子量を有し、高価ではあるものの置換量を多くしても、合金の分子量の変化（増加）は少なく、その為に水素吸蔵量はあまり低下しない利点がある。従って、大量の合金を溶解し、急冷して、必要があれば熱処理を施して、高容量なB C C 型単相合金を得る為にはこれらV 元素と、前記したM o 元素やW 元素等の複合添加も効果があると考えられ、従来においてB C C 型相が得られ難いとされた前述の低V 含有T i -C r -V 合金に対し一部M o 元素へ置き換えた場合の効果を検証する。

図11に $Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ 及び $Ti_{37.5}Cr_{60}Mo_{1.25}V_{1.25}$ の熱処理後のX線回折図を示す。 $Ti_{37.5}Cr_{60}V_{2.5}$ の熱処理合金は図11（図3の $X=2.5$ と同一）に示すようにラーベス相からの反射も認められ、水素吸蔵特性も2.6%程度に留まっているが、これらVの一部をM o 元素に置換を行った $Ti_{37.5}Cr_{60}Mo_{1.25}V_{1.25}$ 熱処理合金はほぼB C C 型単相であることが判り、その水素吸蔵特性も約2.7 wt%程度へと改善された。このように、VとM o 元素（W 元素も同様）を併用して添加することは、添加する高価なVの元素の量を低減でき、かつM o 元素（W 元素）元素

の添加量も低減でき、これらの添加に伴いB C C型相の体積比率が増大することで水素吸蔵量も増加することから、安価で且つ高い水素吸蔵能力を有する水素吸蔵合金得るための良好な手法と言える。

以上のように、本発明の熱処理を特徴とする前記製造方法を用いることで、従来B C C型相が得られないとされていたV, Mo, Wなどの添加量が極めて少ないほぼTi-Cr二元系合金に近い範囲でB C C型が主相として得られ、優れた水素吸放出特性を示すことを立証した。従って、Ti-Cr二元系合金、つまりは従来においてB C C型が主相として得られ難く、従って良好な水素吸放出が得られないとされているV, Mo, Wなどの添加元素を加えないTi-Crのみから成る合金においても優れた水素吸蔵特性が得られる可能性があり、次に、このTi-Cr二元系合金の出現相と水素吸放出特性を検討する。

図12にTi₄₀Cr₆₀合金の溶製試料（鑄造したまま）及び1673K熱処理合金（1400℃1時間保持後水冷）のX線回折図を示す。

図12のX線回折図より、B C C型が主相として得られていることが判る。ついでTi-Cr二元系合金でB C C型単相化という改良を試みるべく合金組成、あるいは熱処理条件の検討を行った。図13にTi_{42.5}Cr_{57.5}合金の1673K熱処理材（1400℃1時間保持後水冷）及び熱処理時間を2時間としたTi₄₁Cr₅₉の1673K熱処理材（1400℃2時間保持後水冷）のX線回折図を示す。この図より両合金がB C C型が主相であることが判る。特に前者は図12で示した合金と同じ熱処理条件にも関わらずB C C型単相化が図られ、この結果は特開平10-121180号公報、特開平10-158755号公報、特開平11-106859号公報において、Ti-Cr二元系合金ではB C C型単相化が困難であると報告している問題を、本発明は合金組成の最適化、あるいは処理時間の適正化等により解決していることが判る。

このTi-Cr系の実験結果（図12及び図13参照）よりTi₄₀Cr₆₀合金よりはTi_{42.5}Cr_{57.5}合金すなわちCr(0.130nm)より原子半径の大

きなTi (0.147nm)へ置き換えた方がラーベス相形成を抑止しやすいことを示唆している。ラーベス相は AB_2 型の組成で表され、A、B両原子の原子半径比($r_A : r_B$)は理想的な幾何学的構造をとるためには約1.225 : 1である。また組成比A : Bは幅を有することも特徴である。しかしTiの原子半径 : Crの原子半径は1.13 : 1と当初から理想的なラーベス相構造を形成するのには不向きであること、今回検討を行っているTi : Cr原子%比は1 : 1.5程度とBサイトに見かけ上Tiが大量に入った事により更にAサイトとBサイトの原子半径比が縮まったこと等が従来報告されているものとは異なる結果を導き出した原因であると考えられる。

この概念を更に発展させればAサイトよりも原子半径が小さく、Bサイトより原子半径の大きな元素で置換を行った場合、Aサイトに置換元素が進入してもラーベス相形成を阻害し、Bサイトを置換しても同様にラーベス相形成を阻害しうる、即ちBCC型形成を容易とする元素が存在しうると考えられ例えばAl (0.143nm)、Ga (0.141nm)、Ge (0.137nm)あるいはPt (0.139nm)等というCr (0.130nm)より原子半径が大きく、Ti (0.147nm)よりも小さい元素に置換すればBCC型相形成が容易となることが推測される。

このように原子半径からTi-Cr二元系合金のBCC型単相化あるいは容易化を行った報告は無く、本発明の新規性の根拠の一つである。図14にTi_{42.5}Cr_{57.5}熱処理合金の水素吸蔵特性を示す。水素吸蔵量は2.6wt%以上を示し、従来報告されているTi-Cr系ラーベス合金などとは異なり、本結果はTi-Cr二元系合金に出現するBCC型相が優れた水素吸蔵特性を示すことを証明している。

特開平10-121180号公報、特開平10-158755号公報、特開平11-106859号公報において、Ti-Cr-VやTi-Cr-M (M=Mo, W)等の3元系に出現するBCC型相を対象としていることに対して、本発明が、Ti-Cr-VやTi-Cr-Mo (W)、Ti-Cr-(V,

Mo)合金において、V, Mo, Wなどの添加量が極めて少ないほぼTi-Cr 2元系合金に近い範囲でBCC型単相やBCC型が主相で得られ、優れた水素吸放出特性を示したのは、Ti-Cr 2元系合金のBCC型相が優れた水素吸放出特性を示すことに基因していることを実証している。図15にTi₄₀Cr₆₀及びTi₄₀Cr_{37.5}Al_{2.5}合金の熱処理後のX線回折図を示す。Crの一部をAlに置き換えたことによりほぼBCC型単相が得られている。

この合金はTi-Cr系で示したTi₄₀Cr₆₀合金よりはTi_{42.5}Cr_{57.5}合金すなわちCrより原子半径の大きなTiへ置き換え、A、B両原子の原子半径比($r_A:r_B$)をラーベス相形成を抑制しやすいようにする、という概念を更に発展させCr (0.130nm)よりも原子半径が大きくTi (0.147nm)よりも原子半径が小さくA、Bどちらのサイトを置換してもラーベス相形成を抑止し逆にBCC型形成促進し得るAl (0.143nm)を用い実現したものである。同様の効果を示す添加元素として、その原子半径より前述したGa, Ge, Si, Pt, Auなどが挙げられる。

この合金組成(成分)も従来の技術と異なり本発明の根元にTi-Cr二元系BCC型合金を基準としたからこそ容易に設計し得た合金である。特願平11-86866号に、2段プラトーもしくは傾斜プラトーを有する体心立方構造型水素吸蔵合金に対して、低温で水素を吸蔵させ、水素放出過程の少なくとも一時期において合金作動温度を高温にすることを特徴とする温度差が水素を有効に利用できることを報告している。その温度差法を前述のV_xTi_{37.5}Cr_{62.5-x}合金に適用した場合の特性を図16に示す。本発明の合金に温度差法を適用することにより、約3.0wt%の水素吸蔵量を示すことがわかる。図4と比較すると、温度差法により約0.2wt%の水素容量の増加が認められ、温度差法は本発明が達成した合金にも有効であることが実証され、その実用性が理解できる。

請求の範囲

1. 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがV元素であり、且つ $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

2. 前記合金中に含まれるのV元素の原子%(at%)が、 $6 \pm 2 \text{ at}\%$ の範囲である請求項1に記載の水素吸蔵合金。

3. 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}M_b$ の組成式で表され、前記MがMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素であり、且つ $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) < 5$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

4. 前記合金中のMo元素および／またはW元素の原子%が、 $3 \pm 1.5 \text{ at}\%$ の範囲である請求項3に記載の水素吸蔵合金。

5. 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型を主相とする水素吸蔵合金であって、その組成が一般式 $Ti_{(100-a-0.4b)}Cr_{(a-0.6b)}V_{(b-c)}M_c$ 、但し $20 \leq a(\text{at}\%) \leq 80$ 、 $0 \leq b(\text{at}\%) \leq 10$ 、 $0 \leq c(\text{at}\%) < 5$ の組成式で表され、前記MがMo元素またはW元素の少なくとも一方の元素であることを特徴とする水素吸蔵合金。

6. 前記合金中にCr原子半径より大きく、Tiの原子半径よりも小さい元素Xを、その原子%濃度d(at%)が $0 \leq d(\text{at}\%) \leq 20$ の範囲にて含有する請求項1～5のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

7. 前記元素Xが、Al, Ge, Ga, Si, Au及びPtから選ばれた少なくとも1種類以上の元素である請求項6に記載の水素吸蔵合金。

8. 前記合金中に、Nb, Ta, Mn, Fe, Al, B, C, Co, Cu, Ga, Ge, Ln (各種ランタノイド系金属)、N, Ni, P, 及びSiから選ばれた少なくとも1種類以上の元素Tを、その原子%濃度e(at%)が $0 \leq e(\text{at}\%) \leq 10$ の範囲にて含有する請求項1～7のいずれかに

記載の水素吸蔵合金。

9. 水素の吸蔵、放出が可能な体心立方構造型相を主相とする水素吸蔵合金の製造方法であって、所定の元素比率とされた合金を熔融して均一化する熔融工程と、該均一化された合金をその合金の熔融点直下領域の温度において所定時間保持する熱処理工程と、該熱処理後の合金を急冷する急冷工程、から成ることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

10. 前記熔融工程において、熔融と凝固とを所定回数繰り返し実施する請求項9に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

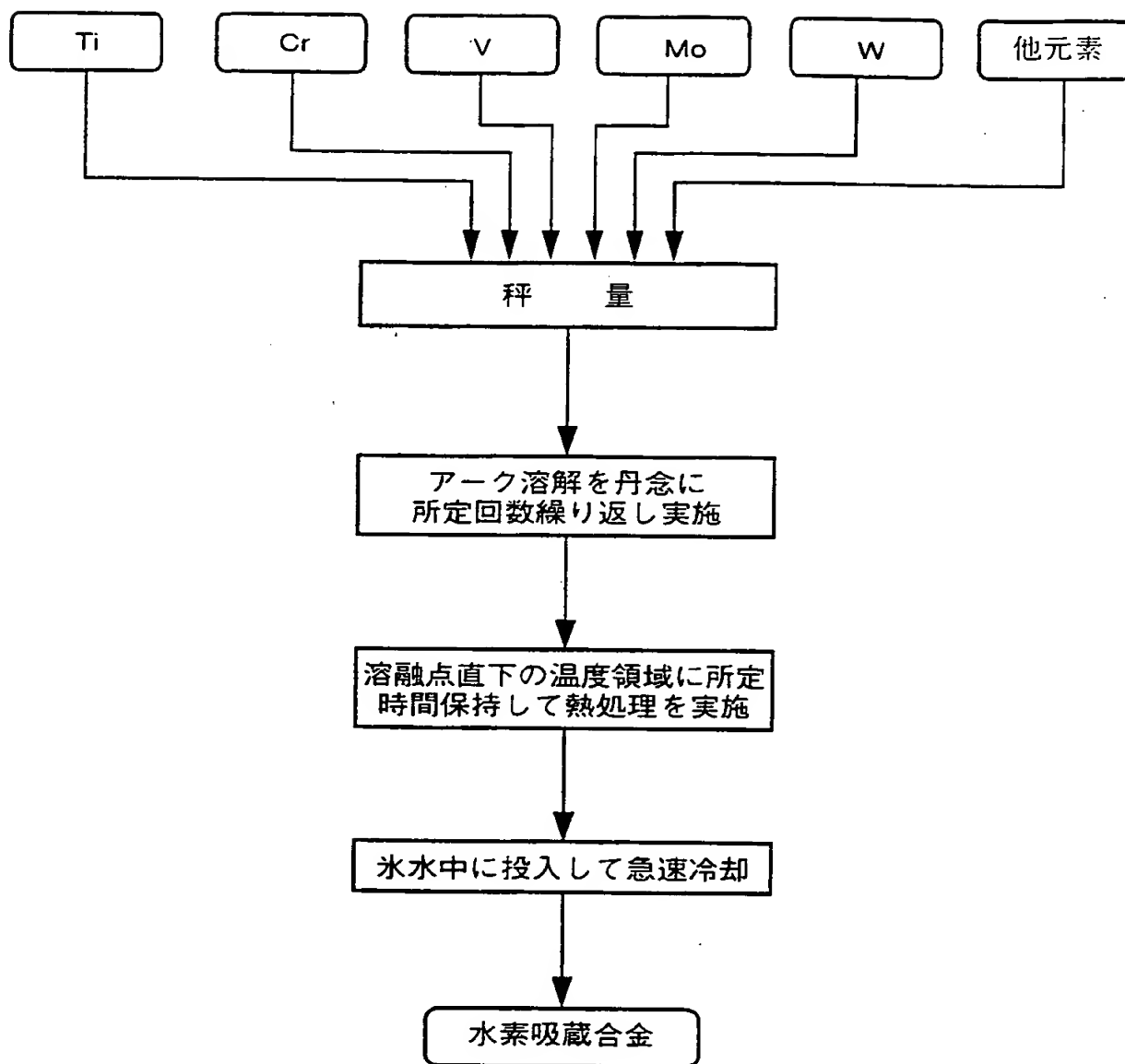
11. 前記熱処理工程の所定時間が、1分～100時間の範囲とされている請求項9または10に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

12. 前記得られる水素吸蔵合金の元素比率が、前記請求項1～8のいずれかに記載されたものである請求項9～11のいずれかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 1】

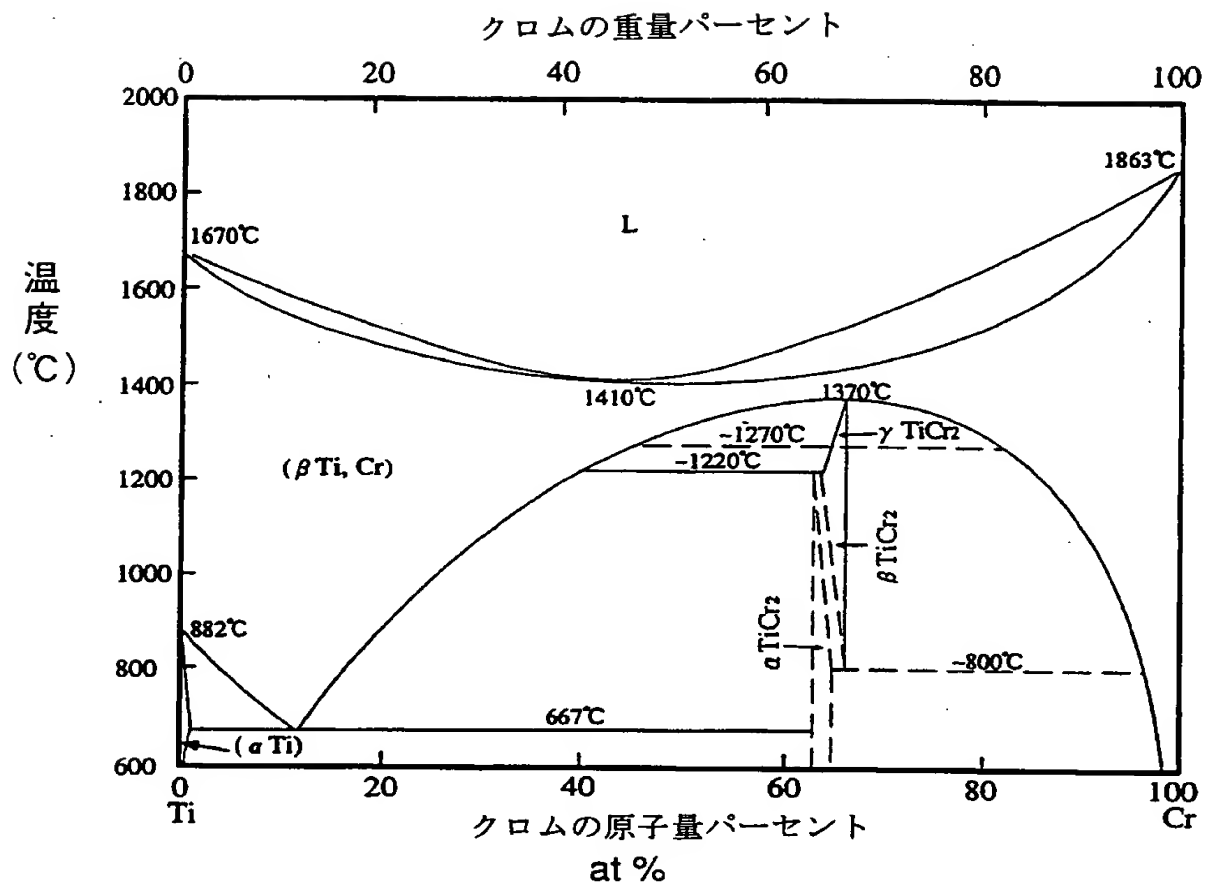
1 / 13



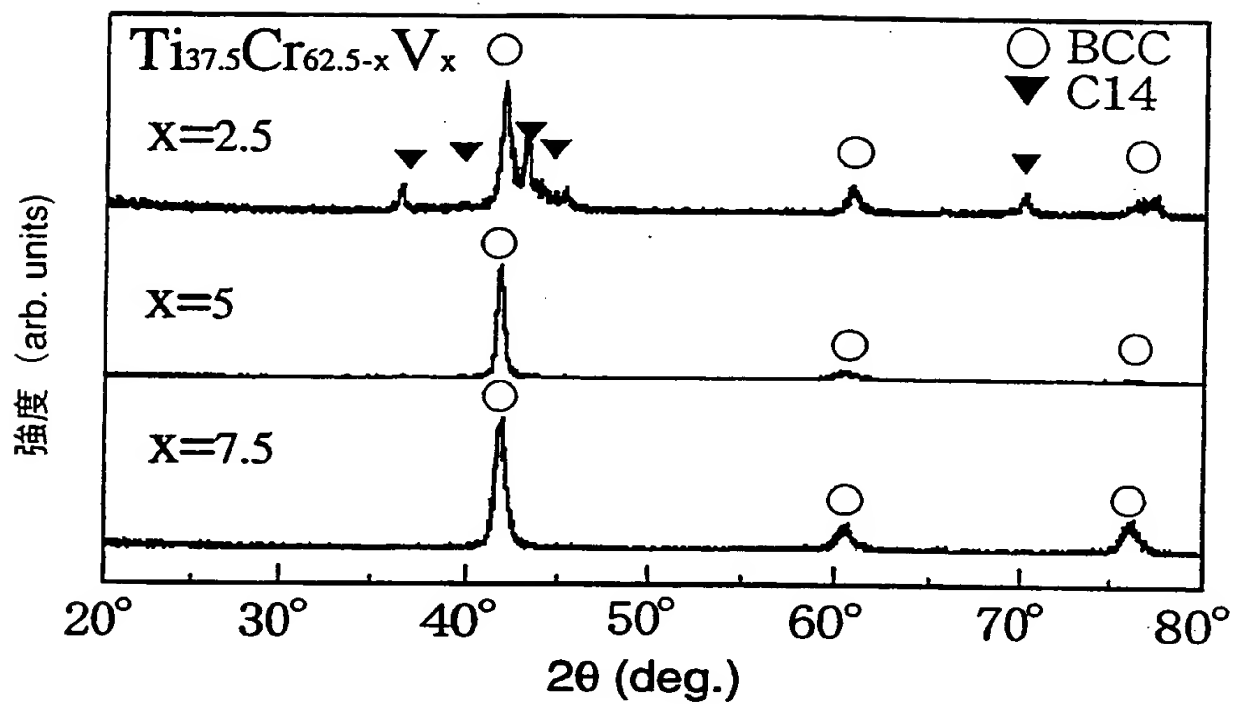
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 2】

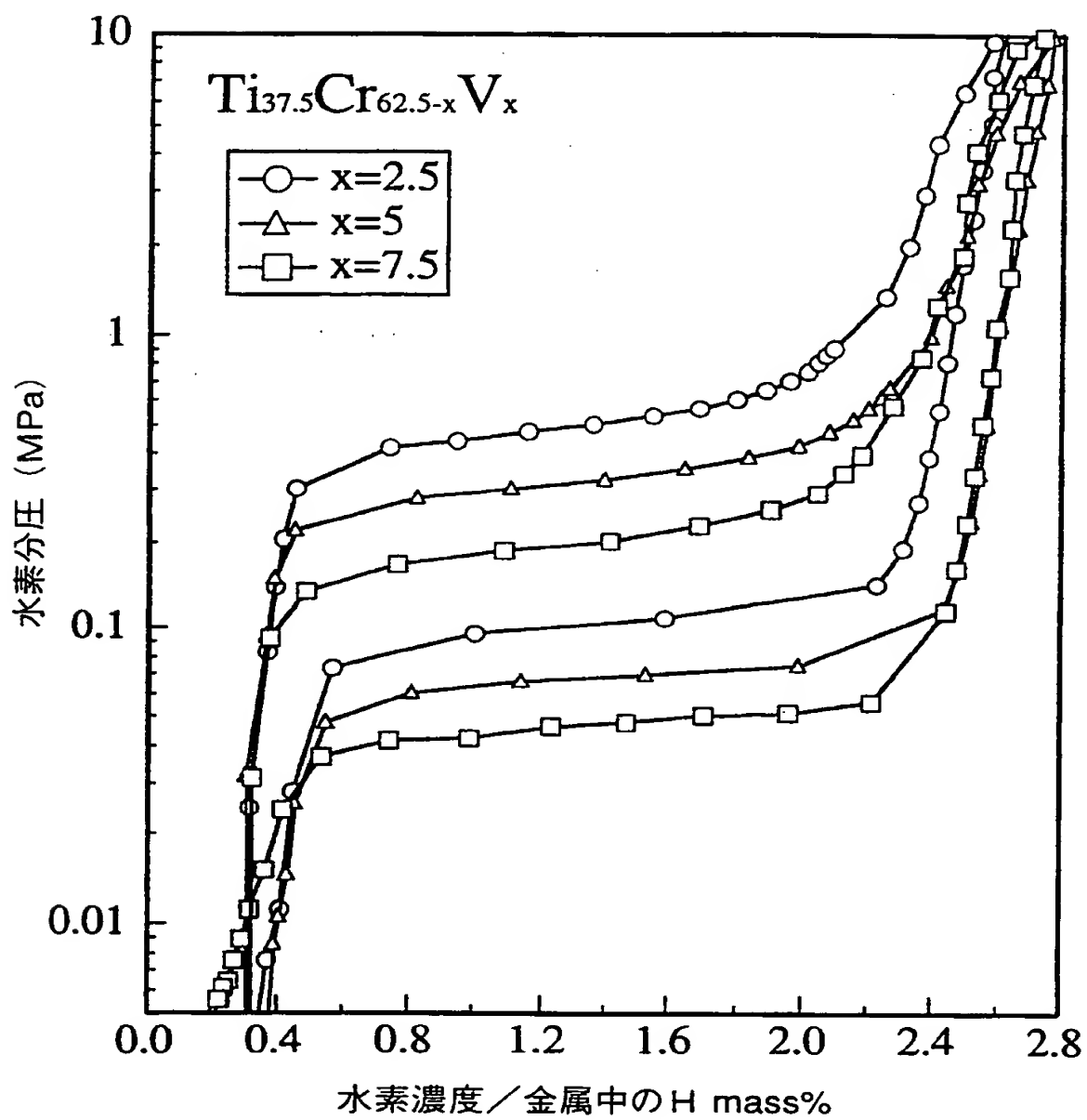
2 / 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)



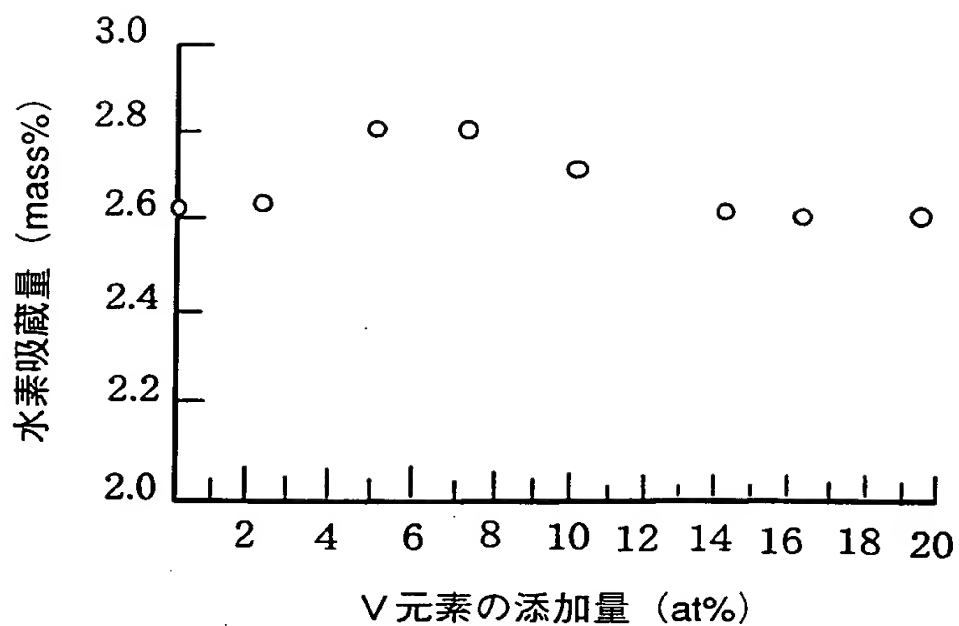
THIS PAGE BLANK (USPTO)



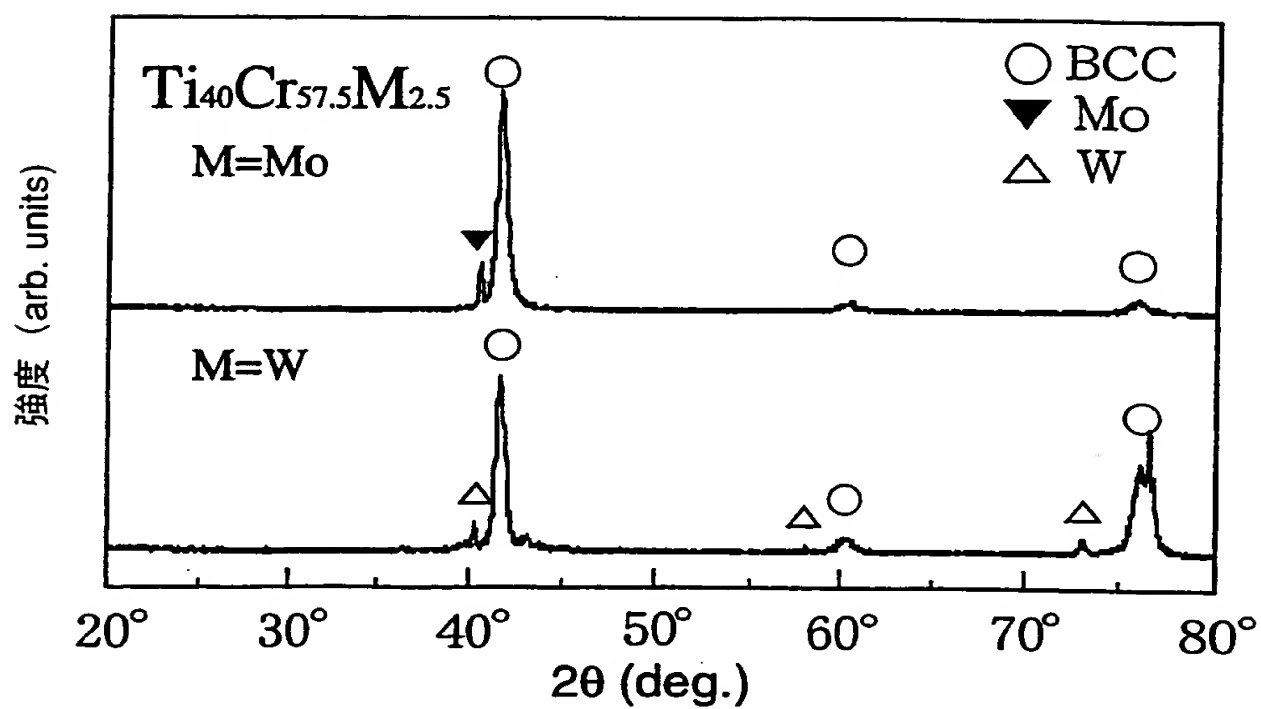
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 5】

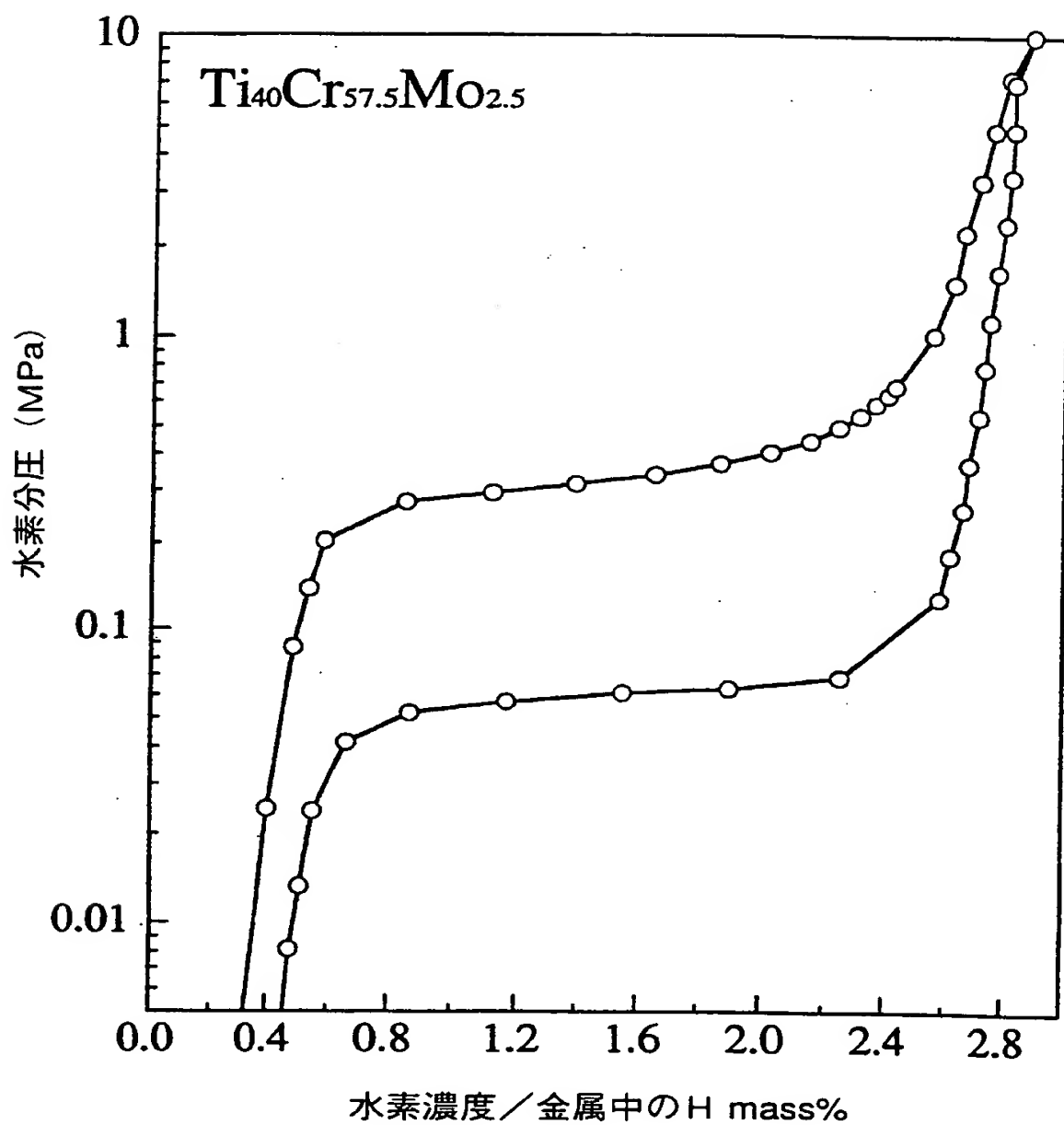
5 / 13



【図 6】



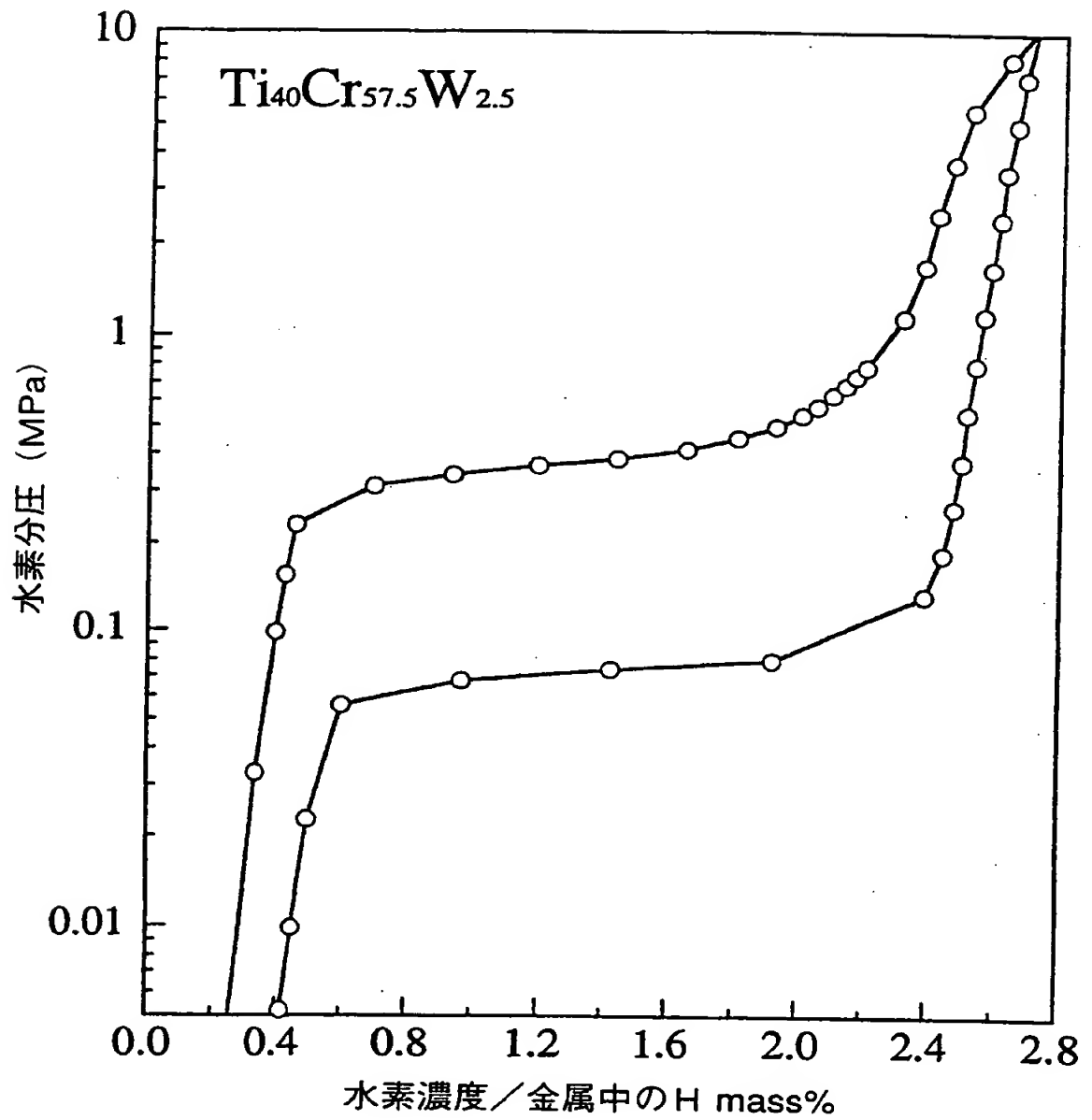
THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 8】

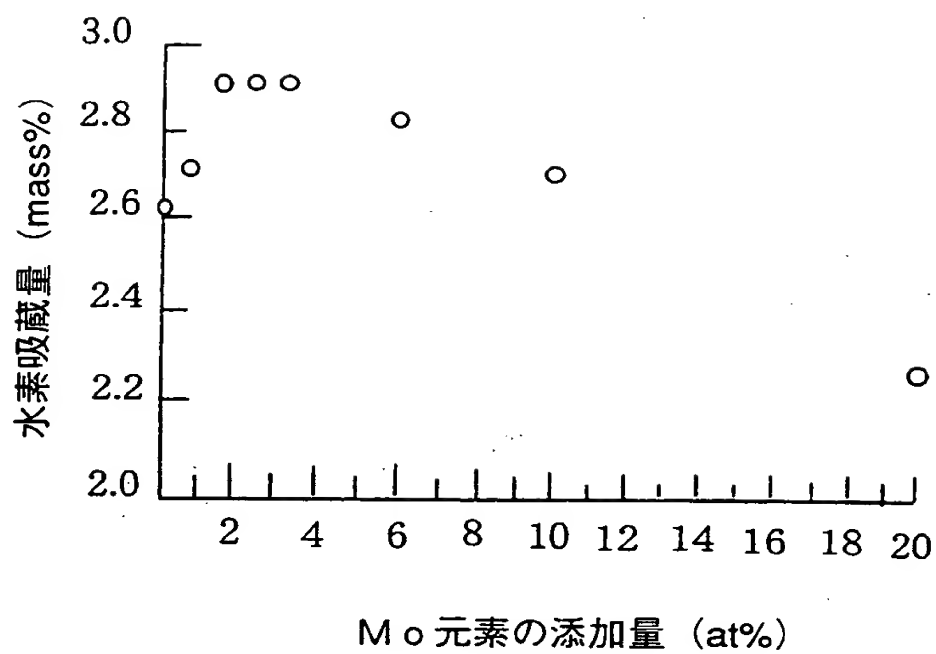
7 / 13



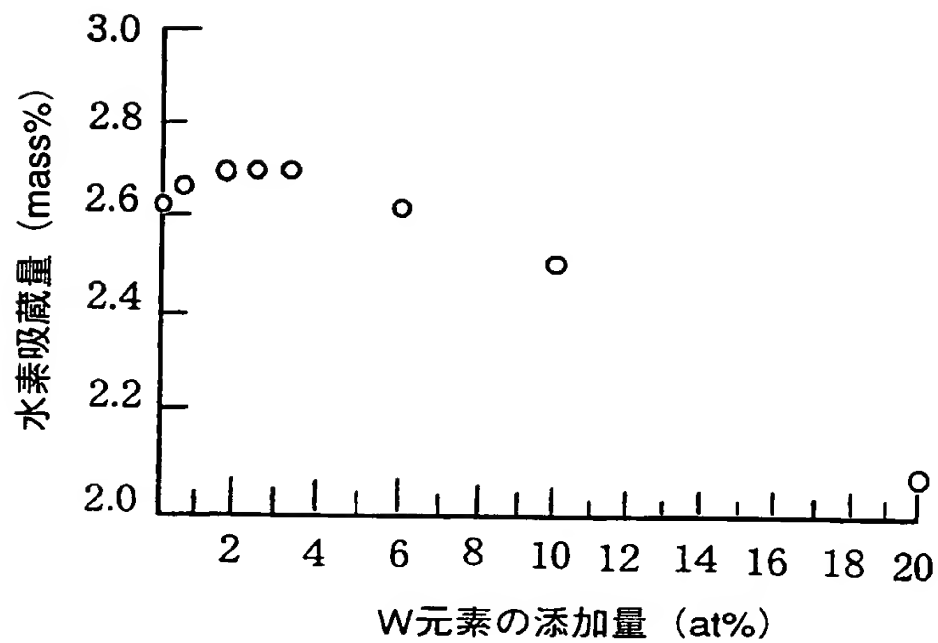
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 9】

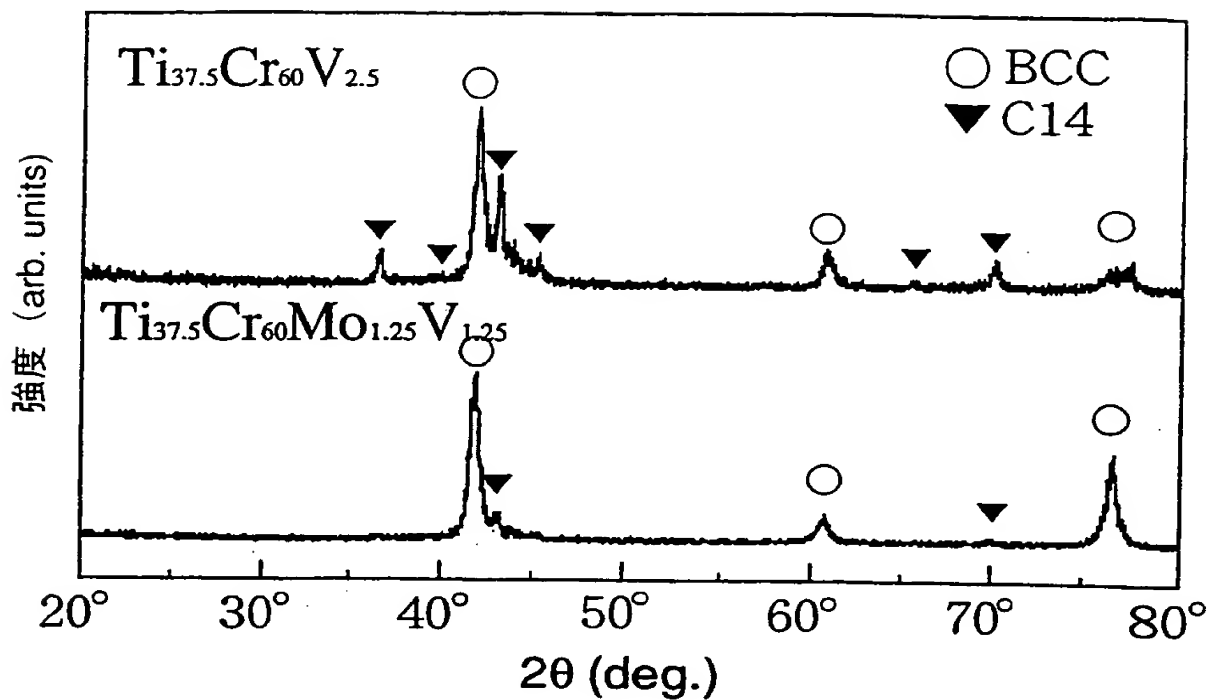
8 / 13



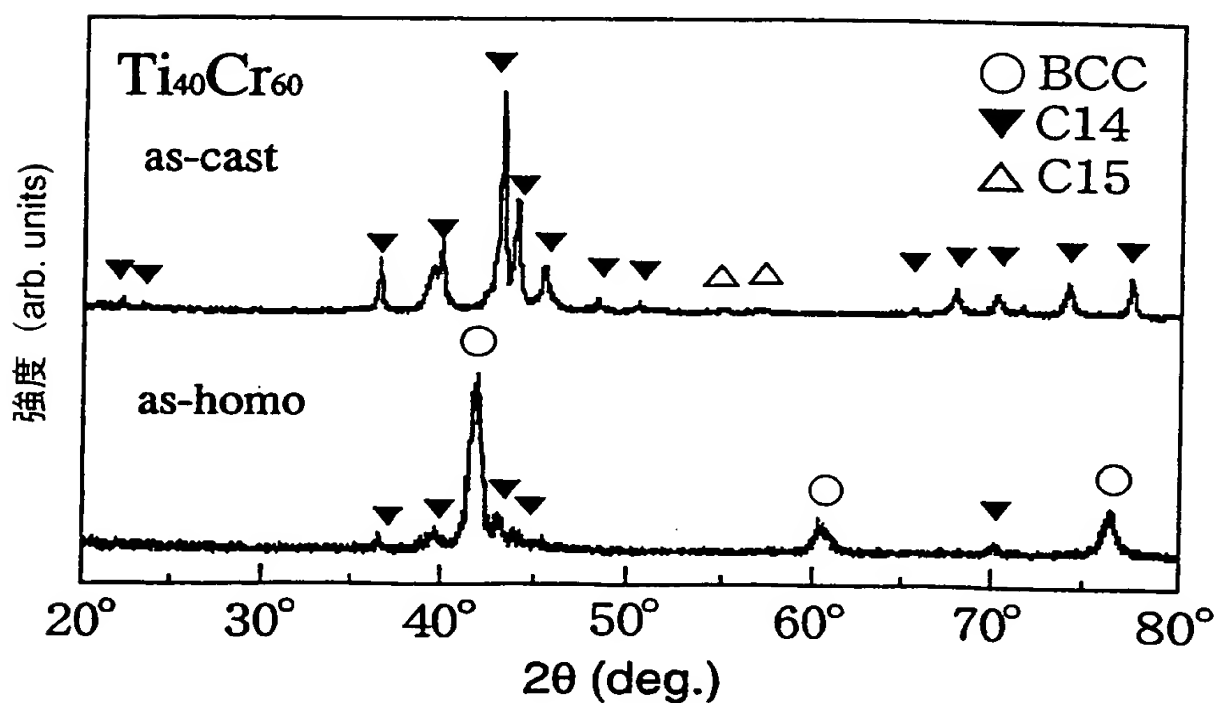
【図 10】



THIS PAGE BLANK (USPTO)



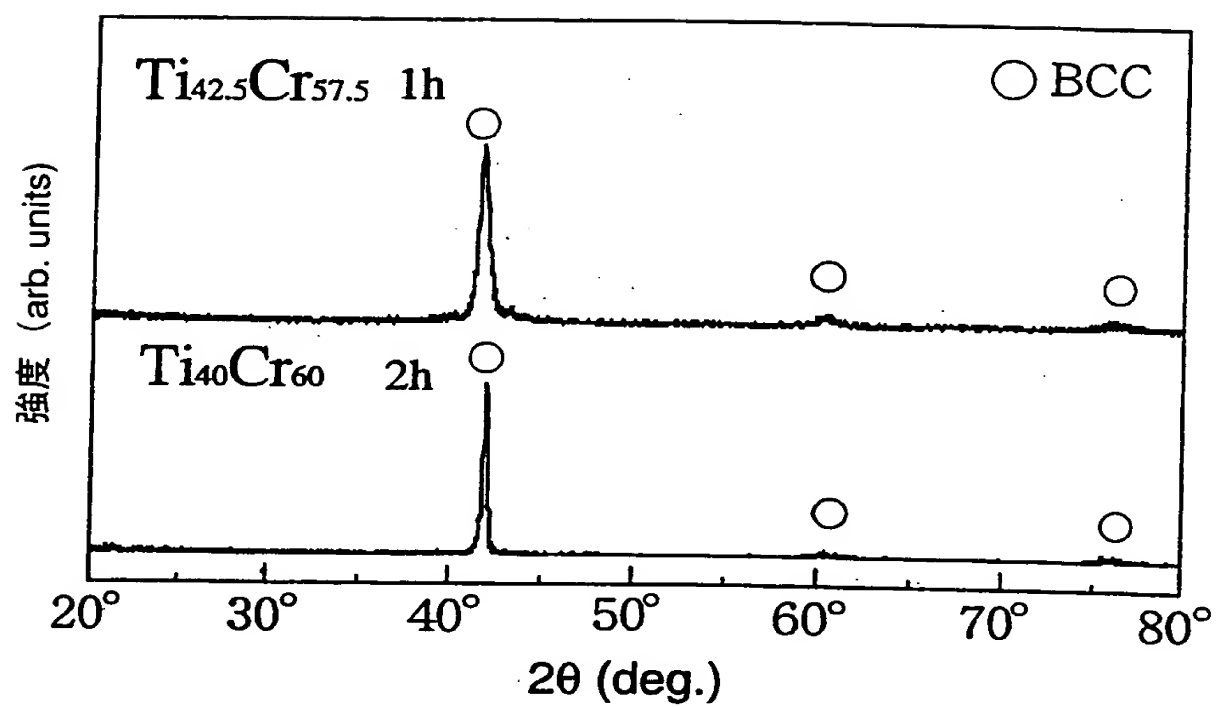
【図 1 2】



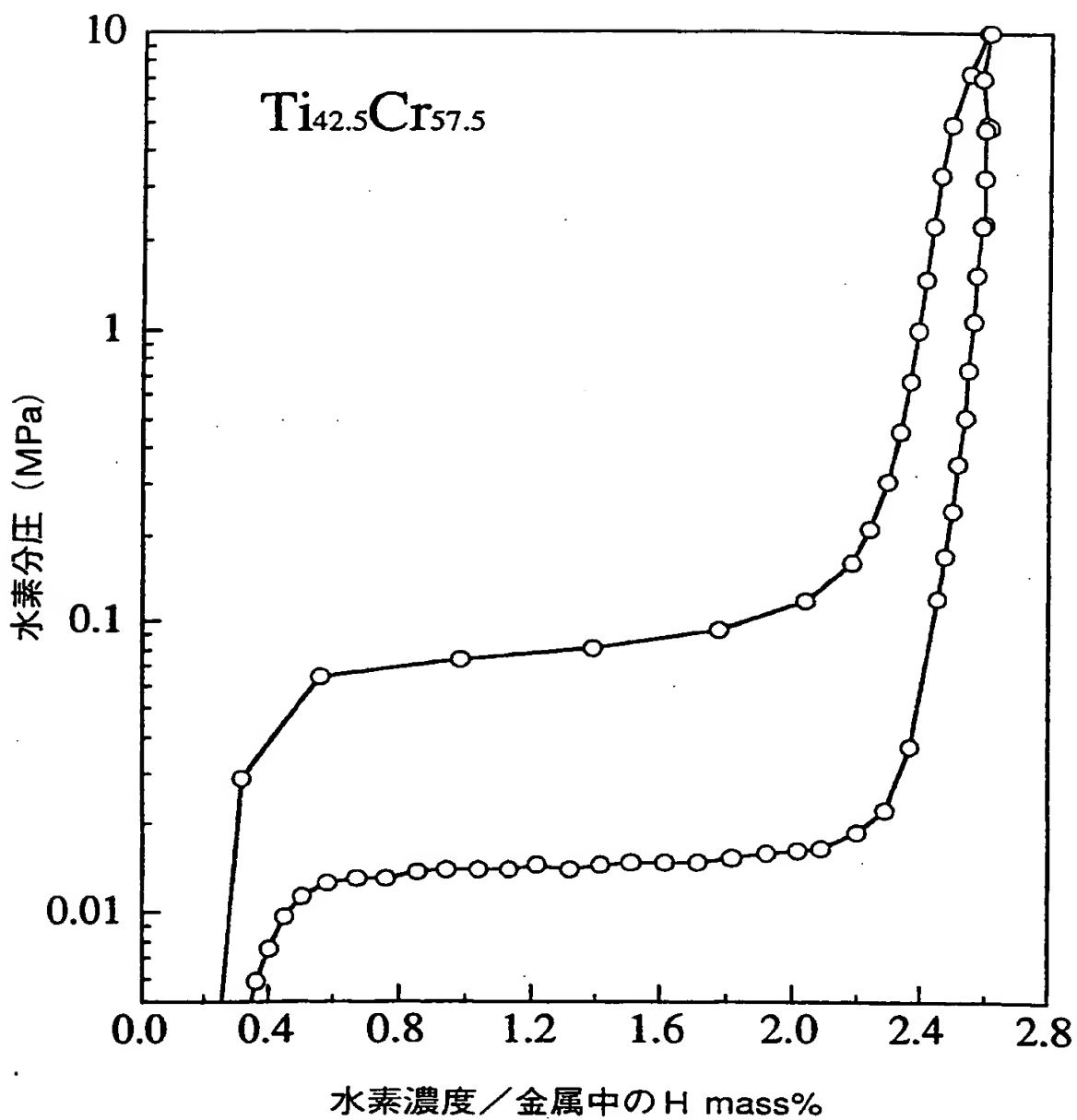
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 1 3】

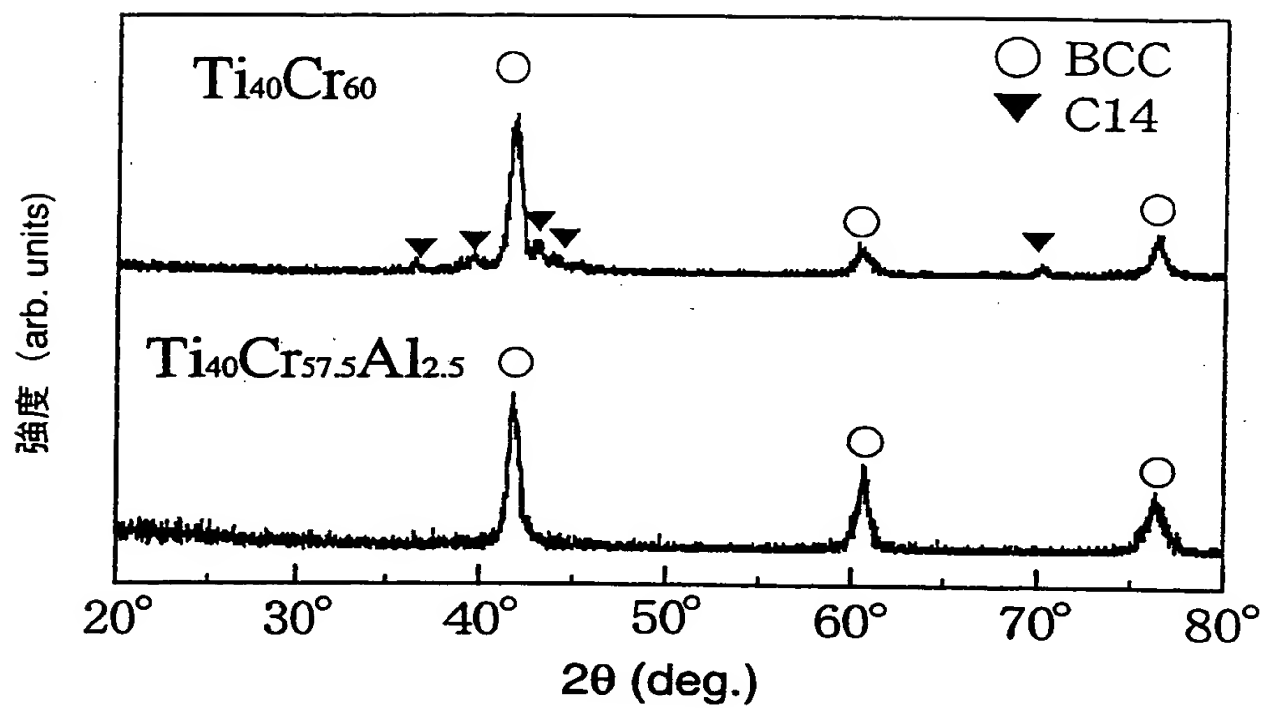
10 / 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)



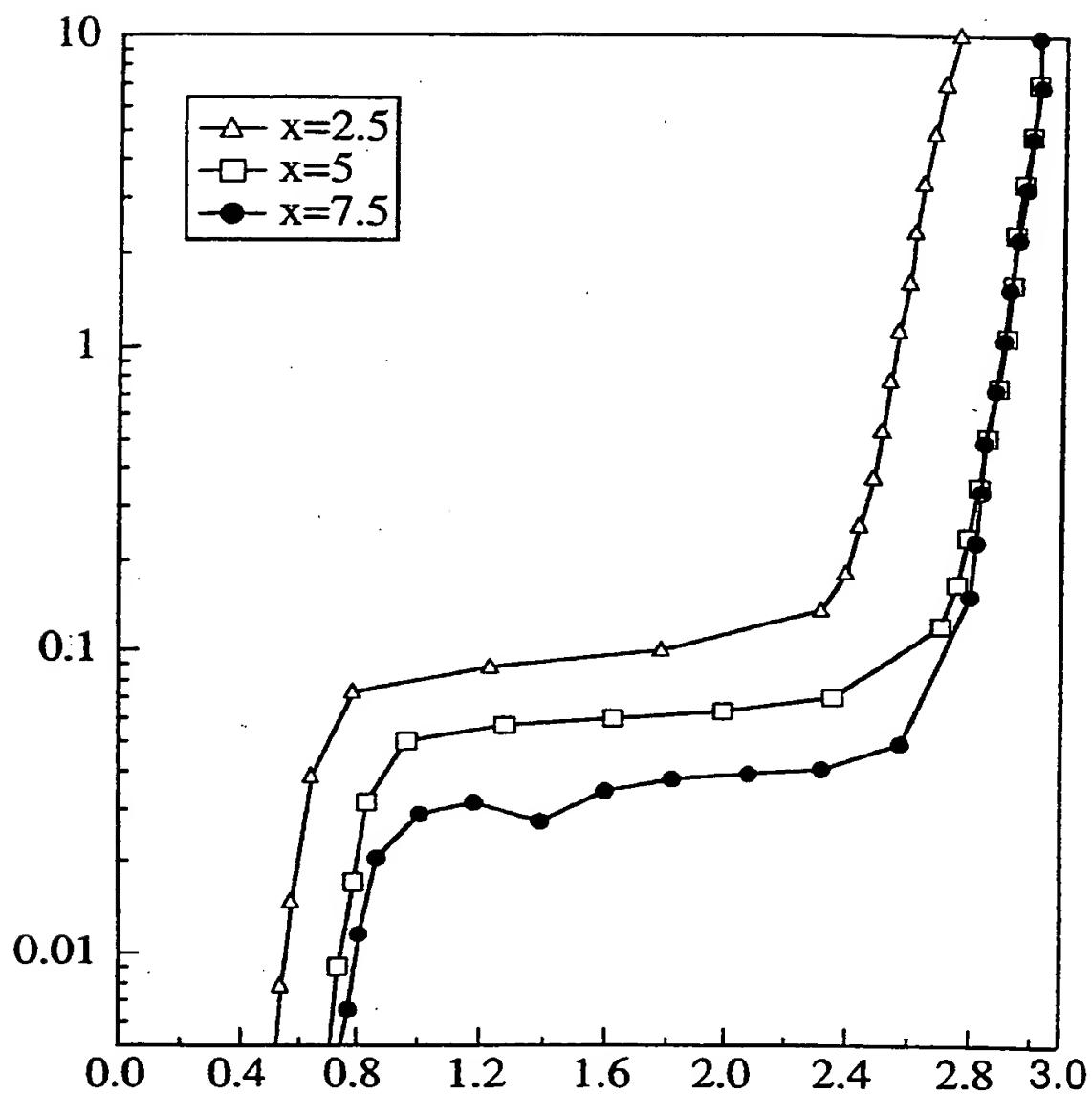
THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 16】

13 / 13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JOIS (JICST FILE) ,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Funtai Funmatsu Yakin Kyokai Kouen Gaiyoushuu, Vol.1999, Spring (03.06.99), Tominaga et al., "Netsu Shori ni yoru Ti-V-Cr kei Goukin no Soshiki Henka to Protium Kyuzou Tokusei", p.51	1-2, 5, 9-12 6-8
X	JP, 10-121180, A (Toyota Motor Corporation), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims; column 6, line 6 (Family: none)	3-5, 9-12
X	JP, 11-80865, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Tables 1-2 (Family: none)	5
Y	JP, 11-106859, A (Toyota Motor Corporation), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims (Family: none)	6-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June, 2000 (16.06.00)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C22C1/00, 14/00, 27/06, 30/00
C22F1/11, 1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, JOIS (JICSTファイル),

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	粉体粉末冶金協会講演概要集 VOL. 1999 春季 (03.06.9	1-2, 5, 9-12
Y	9) 富永ら” 熱処理による Ti-V-Cr 系合金の組織変化とプロ チウム吸蔵特性” p. 51	6-8
X	JP10-121180, A (トヨタ自動車株式会社), 12.5月. 1998 (12.05.9	3-5, 9-12
X	8)、特許請求の範囲, 第6欄第6行(ファミリーなし)	
X	JP11-80865, A (住友金属工業株式会社), 26.3月. 1999 (26.03.9	5
	9)、特許請求の範囲, 表1-2 (ファミリーなし)	
Y	JP11-106859, A (トヨタ自動車株式会社), 20.4月. 1999 (20.04.9	6-8
	9)、特許請求の範囲, (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川武

印

4K

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (USPTO)